

13.03.01

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

JP01/1970

WIPO	PCT
------	-----

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 3月17日

出願番号  
Application Number:

特願2000-077116

出願人  
Applicant(s):

セイコーエプソン株式会社

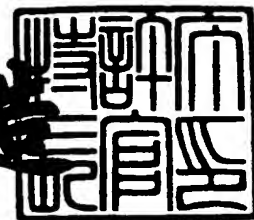
REC'D 04 MAY 2001
WIPO PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3029295

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0077898

【提出日】 平成12年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 柴谷 正也

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 大西 弘幸

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

    【代表者】 安川 英昭

【代理人】

    【識別番号】 100093388

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

    【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

    【識別番号】 100095728

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

    【識別番号】 100107261

    【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷物の劣化防止方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性基材上にインク受容層を設けてなる記録媒体に、染料インクにより画像及び／又は文字を形成した印刷物を、水溶性樹脂を含有する水溶液からなる処理液で処理し、該水溶性樹脂の皮膜でコートする印刷物の劣化防止方法であって、

前記水溶性樹脂は、印刷物〔記録媒体における耐水性基材が、温度20℃、相対湿度90％の環境下における酸素透過率 $30\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$ 以上の耐水性紙であり、そのインク受容層に染料インクにより画像の形成された印刷物〕の画像の表面に該水溶性樹脂を塗工量 $7\text{g}/\text{m}^2$ で塗工することにより、該印刷物の温度20℃、相対湿度90％の環境下における酸素透過率を $10\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$ 以下にし得る樹脂である、印刷物の劣化防止方法。

【請求項2】 前記処理液が、前記水溶性樹脂1～70重量%、耐光性向上剤0.01～20重量%及びインク定着剤0.01～10重量%を含有する請求項1記載の印刷物の劣化防止方法。

【請求項3】 前記処理液が、更にアルコールを含有しており、該アルコールの含有量が1～80重量%である請求項1又は2記載の印刷物の劣化防止方法。

【請求項4】 前記水溶性樹脂が、エチレンーポリビニルアルコール共重合体又はポリ塩化ビニリデンである、請求項1～3の何れかに記載の印刷物の劣化防止方法。

【請求項5】 前記耐光性向上剤が、紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤からなる群から選ばれる1種または2種以上である、請求項1～4の何れかに記載の印刷物の劣化防止方法。

【請求項6】 前記インク定着剤が、カチオン性有機物からなる群から選ばれる1種または2種以上である、請求項1～5の何れかに記載の印刷物の劣化防止方法。

【請求項7】 前記処理液による処理が、処理前の前記印刷物を前記処理液

に浸漬する方法であるか、又は処理前の前記印刷物に前記処理液を噴霧する方法である請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の印刷物の劣化防止方法。

【請求項 8】 前記処理液で処理し、乾燥して得られる印刷物が、前記インク受容層上に、厚み 0. 1 ～ 5 0  $\mu$  m の保護層を具備するように、該処理液で処理する請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の印刷物の劣化防止方法。

【請求項 9】 前記印刷物が、前記記録媒体に、前記染料インクによりインクジェット記録されたものである請求項 1 ～ 8 の何れかに記載の印刷物の劣化防止方法。

【請求項 1 0】 請求項 1 ～ 9 の何れかに記載の印刷物の劣化防止方法により前記水溶性樹脂の皮膜でコートされた印刷物。

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 9 の何れかに記載の印刷物の劣化防止方法に用いられる処理液であって、

水溶性樹脂、耐光性向上剤、インク定着剤及びアルコールを含有する水溶液であり、該水溶性樹脂は、印刷物〔記録媒体における耐水性基材が、温度 2 0℃、相対湿度 9 0 % の環境下における酸素透過率 3 0 c c / ( m <sup>2</sup> ・ D ・ a t m ) 以上の耐水性紙であり、そのインク受容層に染料インクにより画像の形成された印刷物〕の画像の表面に該水溶性樹脂を塗工量 7 g / m <sup>2</sup> で塗工することにより、該印刷物の温度 2 0℃、相対湿度 9 0 % の環境下における酸素透過率を 1 0 c c / ( m <sup>2</sup> ・ D ・ a t m ) 以下にし得る樹脂である、処理液。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、印刷物、特にインクジェット記録された印刷物の劣化防止方法及び該劣化防止方法に用いる処理液に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年のインクジェット記録技術の革新的な進歩により、インクジェット記録により記録媒体に出力される画像は高品位化しており、銀塩写真に匹敵する高画質の画像の出力が可能となっている。しかし、高画質の画像の出力に用いられるイ

ンクジェット記録用のインクである染料インクは、紫外光や可視光、水分、熱及び窒素酸化物ガスやオゾンガス等により経時的に変退色し易いという欠点を有する。このため、染料インクを用いてインクジェット記録された印刷物は、耐光性、耐水性及び耐ガス性に劣り、室内の壁に貼っておく等の通常的环境下において変色等の記録画像の劣化が起こる等、保存性（劣化防止）の点で未だ銀塩写真には及ばない。

## 【 0 0 0 3 】

また、インクジェット記録用媒体としては、非晶質シリカ等の微小な多孔質材料を含有するインク受容層を有する、いわゆる吸収型が主流であり、画像の高画質化追求のため、該多孔質顔料として、更に微小化したものが用いられる傾向にある。しかし、多孔質顔料を更に微小化すると、それに比例して比表面積が大きくなるため、インク受容層中の多孔質顔料と外気との接触性が高まり、その結果、印刷物の保存性、特に耐ガス性が低下するおそれがある。

## 【 0 0 0 4 】

また、近年のインクジェット用記録媒体自体は、耐水性はかなり満足し得る水準となったものの、その耐光性及び耐ガス性については依然課題となっている。

インクジェット用記録媒体の耐光性及び耐ガス性向上の技術としては、例えば、インクジェット用記録媒体を構成するインク受容層自体の耐光性や耐ガス性の向上を図ったもの（特開平 9 - 2 5 4 5 2 6 号公報、特開平 8 - 1 6 4 6 6 4 号公報、特開平 5 - 2 2 1 1 1 5 号公報及び特開平 7 - 2 4 6 7 6 9 号公報等参照）や、画像表面に耐光性や耐ガス性を有するフィルム、樹脂層等を積層したもの（特開平 8 - 2 5 2 9 8 5 号公報、特開平 8 - 2 5 2 8 8 3 号公報、特開平 5 - 3 1 8 9 4 3 号公報、特開平 8 - 1 7 4 9 8 9 号公報、特開平 8 - 2 0 7 4 2 9 号公報及び特開平 9 - 1 7 4 9 9 5 号公報等参照）等の技術があるが、何れもインクジェット用記録媒体に十分な耐光性及び耐ガス性を付与できない。

## 【 0 0 0 5 】

上述の通り、染料インクは、紫外光や可視光、水分及び窒素酸化物ガスやオゾンガス等により経時的に変退色し易いという欠点を有しており、また、インクジェット用記録媒体は、耐光性及び耐ガス性が低いという欠点を有している。この

ため、該インクジェット用記録媒体に、該染料インクによりインクジェット記録された印刷物は、特に、耐光性及び耐ガス性の点で問題がある。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、印刷物に簡単な処理を施すだけで、印刷物の劣化防止、特に印刷物の耐光性及び耐ガス性を向上させて、紫外光や可視光、酸化性ガス等による該印刷物の変退色を防止することができる印刷物の劣化防止方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、耐水性基材上にインク受容層を設けてなる記録媒体に、染料インクにより画像及び／又は文字を形成した印刷物を、特定の処理液、詳しくは水溶性樹脂を含有する処理液、好ましくは特定の水溶性樹脂を含有する処理液で処理することにより、前記目的を達成し得ることを知見した。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、耐水性基材上にインク受容層を設けてなる記録媒体に、染料インクにより画像及び／又は文字を形成した印刷物を、水溶性樹脂を含有する水溶液からなる処理液で処理し、該水溶性樹脂の皮膜でコートする印刷物の劣化防止方法であって、前記水溶性樹脂は、印刷物〔記録媒体における耐水性基材が、温度 2 0 ℃、相対湿度 9 0 % の環境下における酸素透過率  $30 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$  以上の耐水性紙であり、そのインク受容層に染料インクにより画像の形成された印刷物〕の画像の表面に該水溶性樹脂を塗工量  $7 \text{ g} / \text{m}^2$  で塗工することにより、該印刷物の温度 2 0 ℃、相対湿度 9 0 % の環境下における酸素透過率を  $10 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$  以下にし得る樹脂である、印刷物の劣化防止方法を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の印刷物の劣化防止方法の好ましい実施形態について図 1 及び図 2 を参照しながら説明する。

先ず、本実施形態の劣化防止方法の対象となる印刷物 1 0 について説明する。

印刷物 1 0 は、図 1 に示すように、耐水性基材 2 上にインク受容層 3 を設けてなる記録媒体 1 に、染料インクにより画像及び／又は文字（図示せず）を形成してなるものである。印刷物 1 0 を構成する記録媒体 1 及び前記染料インクは、この種の印刷物におけるものと同様である。

#### 【 0 0 1 0 】

記録媒体 1 を構成する耐水性基材 2 としては、耐水性を有し、液処理工程により伸縮し難いものが用いられ、例えば、サイズ処理が施された紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等を紙にコートしたレジンコート紙、バライタ紙や RC ペーパー等の写真用基材、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂フィルム、合成紙、合成繊維で形成されたシート状物等が挙げられる。

#### 【 0 0 1 1 】

耐水性基材 2 の温度 2 0 ℃、相対湿度 9 0 % の環境下における酸素透過率は、耐ガス性向上の観点から、好ましくは  $50 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$  以下、更に好ましくは  $30 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$  以下である。尚、酸素透過率の測定方法については後述する。相対湿度は、J I S W 0 1 1 0 に従い、測定される。

#### 【 0 0 1 2 】

記録媒体 1 を構成するインク受容層 3 も、顔料を主体とする通常のインク受容層と同様に形成してある。

顔料としては、例えば、無定型シリカ、沈殿法のシリカ、ゲルタイプのシリカ、気相法シリカ、擬ペーマイト等のアルミナ水和物、シリカ／アルミナハイブリッドゾル、スメクタイト粘土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、カオリン、白土、タルク、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム等が挙げられる。

#### 【 0 0 1 3 】

インク受容層 3 は、インク受容層の強度を高める観点から、バインダーを含有することが好ましい。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、澱粉、カルボキシメチルセル



ローズ等のセルローズ誘導体、カゼイン、ゼラチン、スチレンーブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体等のアクリル系共重合体ラテックス等が挙げられる。

## 【 0 0 1 4 】

インク受容層 3 には、更に助剤を含有させてもよい。助剤としては、印刷物 10 の高い印字濃度及び耐水性の観点から、染料定着剤を含有することが好ましい。染料定着剤としては、例えば、カチオン性有機物、多価金属イオン及びカチオン性界面活性剤等が挙げられる。カチオン性有機物としては、例えば、1 級～3 級アミン化合物、1 級～3 級アミン塩、4 級アンモニウム塩等の低分子化合物や、1 級～3 級アミノ基、1 級～3 級アミン塩基若しくは 4 級アンモニウム塩基を有するオリゴマー又はこれらの基を有するポリマー等が挙げられ、具体的には、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドポリマー、エピハロヒドリンー 2 級アミンコポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドー二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミドコポリマー、ジアリルメチルアンモニウム塩ポリマー、ジアリルアミン塩酸塩ー二酸化硫黄コポリマー、ジメチルメチルアミン塩酸塩コポリマー、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン 4 級アンモニウム塩化合物、(メタ)アクリルアミドアルキルアンモニウム塩ポリマー、4 級アンモニウム塩基を含むアイオネン等が挙げられる。多価金属イオンとしては、 $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、塩化ベンザルコニウム等が挙げられる。

## 【 0 0 1 5 】

その他の助剤として、光安定剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、耐水化剤、酸化防止剤、防かび剤、分散剤、界面活性剤、増粘剤、pH 調整剤、消泡剤等が挙げられる。

## 【 0 0 1 6 】

印刷物を構成する前記染料インクとしては、インクジェット記録に一般的に使用される染料インクであればよいが、本発明の印刷物の劣化防止方法は、染料イ

ンクとして、特に水系の染料インクを用いた印刷物に対して有効である。このような水系の染料インクは、通常、染料、溶媒及び補助薬品からなる。

前記水系の染料インクに用いられる染料としては、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

前記水系の染料インクに用いられる溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール等の炭素数 1 ～ 4 のアルキルアルコール類、グリセリン、エチレングリコール等の多価アルコール類等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

前記水系の染料インクに用いられる補助薬品としては、例えば、湿潤剤、分散剤、消泡剤、表面張力調整剤、防かび剤、pH調整剤、酸化防止剤、粘度調整剤等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

本発明の劣化防止方法の対象である印刷物は、前記記録媒体に、前記染料インクにより画像及び／又は文字がインクジェット記録されてなるもので、この印刷物の構成は、従来のこの種の印刷物と特に変わらない。ここで言う「インクジェット記録」の方式は、ノズルから前記染料インクの液滴を前記記録媒体に直接吐出、付着させ得るものをいう。

【 0 0 2 0 】

次に、本発明の劣化防止方法の対象である印刷物 1 0 の劣化防止方法の実施形態について説明する。

【 0 0 2 1 】

本実施形態の劣化防止方法に用いられる処理液は、水溶性樹脂を好ましくは 1 ～ 7 0 重量%、更に好ましくは 5 ～ 1 5 重量%、耐光性向上剤を好ましくは 0 . 0 1 ～ 2 0 重量%、更に好ましくは 0 . 3 ～ 2 重量%、インク定着剤を好ましくは 0 . 0 1 ～ 1 0 重量%、更に好ましくは 0 . 5 ～ 5 重量%含有する水溶液である。

前記処理液中における各成分の含有量をそれぞれ前記範囲内とすることにより

、画像及び／又は文字に悪影響を及ぼすことなく、一層効果的に印刷物の耐光性及び耐ガス性を向上させることができる。

#### 【 0 0 2 2 】

前記水溶性樹脂は、印刷物〔記録媒体における耐水性基材が、温度 2 0 ℃、相対湿度 9 0 % の環境下における酸素透過率  $30 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$  以上の耐水性紙であり、そのインク受容層に染料インクにより画像の形成された印刷物〕の画像の表面に該水溶性樹脂を塗工量  $7 \text{ g} / \text{m}^2$  で塗工することにより、該印刷物の温度 2 0 ℃、相対湿度 9 0 % の環境下における酸素透過率を  $10 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$  以下にし得る樹脂である。ここで、前記水溶性樹脂が塗工される印刷物は、本実施形態の劣化防止方法の対象となる印刷物 1 0 である。このような水溶性樹脂を含有する前記処理液で印刷物 1 0 を処理することにより、印刷物 1 0 に十分な耐ガス性を付与することができる。

尚、前記水溶性樹脂の前記塗工量と前記酸素透過率との関係の規定には、前記塗工量が  $7 \text{ g} / \text{m}^2$  以下、例えば、 $3 \text{ g} / \text{m}^2$ 、 $1 \text{ g} / \text{m}^2$ 、 $0.1 \text{ g} / \text{m}^2$  でも前記酸素透過率を  $10 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$  以下にし得る水溶性樹脂が含まれることは言う迄もない。

前記耐水性基材及び前記水溶性樹脂の塗工された印刷物の酸素透過率は、ASTM-D 1 4 3 4 に準じて測定した値である。

#### 【 0 0 2 3 】

前記水溶性樹脂としては、好ましくは、エチレンーポリビニルアルコール共重合体（エパールともいう）、ポリ塩化ビニリデンエマルジョン又はポリビニルアルコールが挙げられる。特に、酸素や水蒸気を通しにくいという観点から、エチレンーポリビニルアルコール共重合体が好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

前記耐光性向上剤としては、水溶性のもので、紫外光や可視光による記録画像の変退色を抑制する作用を持つものであればよく、好ましくは、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）及びクエンチャー（消光剤）からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上が挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系、サルシレート系、ベンゾトリアゾール系及びシアノアク

リレート系、並びに酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セレン及び酸化セリウム等の金属酸化物が挙げられる。クエンチャーとしては、例えばニッケル、コバルト等の金属錯塩系等が挙げられる。特に、染料インクの光劣化防止の観点から、紫外線吸収剤及びHALSが好ましい。

## 【0025】

前記インク定着剤としては、印刷物10を、前記処理液で処理した際の染料インクの滲み出しを防止する作用を有するものであればよく、好ましくは、カチオン性有機物、多価金属イオン及びカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種または2種以上が挙げられる。カチオン性有機物、多価金属イオン及びカチオン性界面活性剤は、それぞれ前記染料定着剤と同様のものが使用できる。特に、染料インクの耐光性を阻害せずに、該染料インクの定着性を向上させる観点から、カチオン性有機物、とりわけエピハロヒドリン-2級アミノポリマーが好ましい。

## 【0026】

前記処理液には、前述の各成分（水溶性樹脂、耐光性向上剤及びインク定着剤）に加えて、必要に応じて助剤を適宜配合してもよい。助剤としては、例えば、防腐剤、防かび剤、粘度調整剤等を、これらの1種又は2種以上で用いることができる。

## 【0027】

前記処理液は、前述の各成分と、必要に応じて前記助剤とを適宜配合して、水溶液として調整されるが、前記処理液により処理された印刷物10を速やかに乾燥させて、処理後の印刷物10を美しく仕上げる観点から、更に、アルコールを配合することが好ましい。前記アルコールとしては、例えば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、tert-ブタノール、ジエチレングリコールからなる群から選ばれる1種または2種以上が挙げられる。特に、安全性及び速乾性の観点から、エタノールが好ましい。

## 【0028】

前記処理液である水溶液に前記助剤を配合する場合、その含有量は助剤の種類に応じて適宜選択されるが、水溶液中、好ましくは0.1～10重量%、更に好

ましくは1～5重量%である。

【0029】

前述の如く、前記処理液に更にアルコールを配合する場合、その含有量は、水溶液中、好ましくは1～80重量%、更に好ましくは20～50重量%である。

【0030】

前記処理液は、該処理液による印刷物10の処理のし易さの向上、及び処理後の印刷物の表面を美しく仕上げる観点から、その固形分濃度が0.1～50重量%であることが好ましく、1～15重量%であることが更に好ましい。また、前記処理液は、その粘度が1～100cpsであることが好ましく、5～50cpsであることが更に好ましい。粘度を前記範囲内とするために、例えば、前記助剤としてエタノール等のアルコール類等（粘度を下げる場合）やカルボキシメチルセルロース、デンプン等（粘度を上げる場合）を添加することもできる。

【0031】

本実施形態の印刷物の劣化防止方法は、前記印刷物10を前記処理液で処理するもので、次のようにして実施される。

まず、印刷物10は、前記処理液に含浸される。この含浸方法としては、印刷物10全体を、前記処理液中に10秒間程度浸漬する方法が好ましい。浸漬時間が短すぎると、該処理液が印刷物10に十分に浸透せず、また、浸漬時間が長すぎても劣化防止の効果は頭打ちとなり、しみやインク受容層の剥がれ等の不都合が生じる。

【0032】

含浸処理された印刷物10は、その後乾燥される。乾燥方法としては、特に温風による風乾が好ましい。本実施形態の印刷物の劣化防止方法では、前述の如き組成の前記処理液で印刷物10を処理しているので、家庭用ドライヤー等で湿潤状態の印刷物10を速やか且つ十分に乾燥できる。乾燥の程度は、乾燥後の印刷物10の含水率が、好ましくは15重量%以下、更に好ましくは8重量%以下となるようにする。

【0033】

前述の如く、前記処理液中に含浸され、乾燥された印刷物10は、図2に示す

ように、画像等が形成されたインク受容層3上が、厚みが好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の保護層4に被覆される。保護層4の厚みを前記範囲内とするためには、前記処理液の固形分濃度や粘度及び処理液への浸漬時間等を調整すればよく、具体的には、前記厚みの保護層4を形成するには、前記処理液を、塗工量（塗布量） $0.5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ で以て前記厚みの保護層を形成し且つ該保護層の酸素透過率が $10 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$ 以下となるように調整するのが好ましい。更に、その際、前記水溶性樹脂の塗工量換算で $5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ となり且つ前記保護層の酸素透過率が $10 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$ 以下となるように前記処理液を調整するのが好ましい。 $7 \text{ g/m}^2$ 超塗工しないと酸素透過率が $10 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$ 以下にならない樹脂では、処理後の印刷物の表面性を悪化させてしまうため好ましくない。このような保護層4をインク受容層3上に具備することにより、印刷物10に十分な耐光性及び耐ガス性を付与することができる。

尚、本実施形態では、処理前の印刷物10を、前記処理液に含浸する方法により処理しているため、保護層4は、インク受容層3上のみならず、印刷物10の側面及び裏面（耐水性基材2上）にも形成されている。

#### 【0034】

本実施形態の劣化防止方法の対象となる印刷物10は、耐水性基材上にインク受容層を設けてなる記録媒体に、染料インクにより画像及び／又は文字を形成した印刷物であれがよいが、特に好ましい形態を挙げると、次の通りである。

前記耐水性基材2としては、RCペーパー（銀塩写真用基材）が好ましく、その坪量は、好ましくは $150 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $200 \sim 250 \text{ g/m}^2$ である。

#### 【0035】

前記インク受容層3としては、前記顔料として気相法シリカを含有するものが好ましく、その平均粒子径は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが、インク受容層の平滑性及び解像性等の画質の向上の点で好ましく、また、そのBETによる比表面積は $150 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $250 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが、インクの吸収性の点で好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

前記インク受容層 3 は、固形分換算で、前記顔料として気相法シリカを 3 0 ～ 8 0 重量%、特に 5 0 ～ 7 0 重量%、前記バインダーとしてポリビニルアルコールを 2 0 ～ 6 0 重量%、特に 3 0 ～ 5 0 重量%、前記助剤である染料定着剤として 2 級アミンエピハロヒドリンのポリマーを 5 ～ 3 0 重量%、特に 1 0 ～ 2 0 重量%含有することが、耐水性及び耐湿性の点で好ましい。

また、前記インク受容層 3 の耐水性基材 2 への塗工量は、固形分換算で 5 ～ 4 0 g / m<sup>2</sup> が好ましく、1 0 ～ 3 0 g / m<sup>2</sup> であることが更に好ましい。インク受容層 3 自体の厚みとしては、好ましくは 5 ～ 8 0 μ m、更に好ましくは 2 0 ～ 6 0 μ m である。

## 【 0 0 3 7 】

本実施形態の劣化防止方法の対象となる印刷物 1 0 は、インクジェットプリンタにより画像及び／又は文字が形成されることが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

本発明の印刷物の劣化防止方法は、前記実施形態に制限されず、種々の変更が可能である。

例えば、印刷物 1 0 を、前記処理液で処理する方法として、前記実施形態では、印刷物 1 0 を前記処理液に浸漬したが、印刷物 1 0 に前記処理液をスプレー等を用いて噴霧したり、ロールバー等の塗工用具を用いて塗工したりしてもよい。

## 【 0 0 3 9 】

また、保護層 4 は、インク受容層 3 上に設ければよく、耐水性基材 2 の片面に設けてもよく、両面に設けてもよい。

尚、保護層 4 を印刷物 1 0 の片面に設けた場合には、印刷物 1 0 のカールを防止するため、耐水性基材 2 のインク受容層 3 と反対側の面に予めバックコート層を設けてもよい。

## 【 0 0 4 0 】

また、インク受容層 3 は、耐水性基材 2 の片面のみならず、両面に設けてもよい。また、画質向上の観点から、インク受容層 3 に公知のカレンダー装置を用いて平滑化処理を施してもよい。

また、前記実施形態におけるインク受容層 3 に代えて、例えば、特開平 1 1 - 5 8 9 4 2 号公報に記載されているように、有機カチオン性ポリマーが結合した無機微粒子を含有させた空隙を設けた層や、特開平 1 1 - 1 1 5 3 0 8 号公報に記載されているように、無機微粒子と水溶性樹脂と特定の架橋剤とを用いて恒率乾燥速度を示す間に該水溶性樹脂を架橋させて、硬化させることにより得られる層等を用いることもできる。その他、特開平 1 0 - 8 1 0 6 4 号公報、同 1 0 - 1 0 0 3 9 7 号公報、同 1 0 - 1 1 9 4 2 0 号公報、同 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号公報、同 1 0 - 1 1 9 4 2 4 号公報、同 1 0 - 1 7 5 3 6 5 号公報、同 1 0 - 1 9 3 7 7 6 号公報、同 1 0 - 2 0 3 0 0 6 号公報、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号公報、同 1 1 - 2 0 3 0 0 号公報、同 1 1 - 2 0 3 0 6 号公報、特開平 7 - 2 7 6 7 8 9 号公報、特開平 8 - 1 7 4 9 9 2 号公報等に記載のインク受容のための層に変更することもできる。

#### 【0041】

また、記録媒体 1 に画像等を形成する方法として、前記実施形態ではインクジェット記録方式を用いたが、染料インクを用いて画像等を形成できる方法であればよく、例えば、昇華型熱転写方式、熱溶融型熱転写方式等を用いて画像等を形成してもよい。

#### 【0042】

本発明の印刷物の劣化防止方法は、その対象である印刷物を、特定の処理液で処理することにより、該処理液の保護層を印刷物の表面に形成し、該印刷物の耐光性及び耐ガス性を向上させるものである。従って、本発明の方法により印刷物の表面に形成される保護層の形態は、特定の処理液の乾燥によって形成される乾燥物が、印刷物の画像及び／又は文字を外気と遮断するように被覆した形態であればよい。

#### 【0043】

以下に、本発明の印刷物の劣化防止方法の実施例を示す。しかしながら、本発明は、かかる実施例に制限されるものではないことはいうまでもない。尚、以下の例中、「部」及び「%」は、特に明示しない限りそれぞれ重量部及び重量%を示す。



【 0 0 4 4 】

【実施例 1】

下記の印刷物 A 及び B の製法それぞれで得られた印刷物 A 及び B を、下記製造例 1 で得られた処理液中にそれぞれ 5 秒間浸漬した後、それらを引き上げて家庭用ドライヤーで乾燥して、処理印刷物 A 1 及び B 1 (何れも含水率 8 重量%) を得た。何れも塗布量は  $5 \sim 7 \text{ g/m}^2$  であった。

【 0 0 4 5 】

〔印刷物 A の製法〕

耐水性基材上にインク受容層を設けてなる記録媒体として、市販のインクジェット用記録媒体 (商品名「PM 写真用紙」、EPSON 製) を用い、これに、染料インク (C, M, Y, Bk 4 色の 100% パッチ) を用いてインクジェットプリンター (商品名「PM800C」、セイコーエプソン社製) によりカラーパッチを印刷し、印刷物 A を得た。

【 0 0 4 6 】

〔印刷物 B の製法〕

前記印刷物の製法 A で用いたものと同様の記録媒体に、前記印刷物の製法 A で用いたものと同様の染料インクを用いて前記 PM800C により、高精細カラーデジタル標準画像 [ (ISO/JIS-SCID)、画像名称「ポートレート」 (サンプル番号 1、画像の評価認識番号 N1) ] を印刷して、印刷物 B を得た。

【 0 0 4 7 】

【実施例 2 及び 3 並びに比較例 1 ～ 7】

実施例 1 における下記処理液に代えて、下記製造例 2 及び 3 並びに下記比較製造例 1 ～ 7 でそれぞれ得られた処理液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、それぞれ処理印刷物 A 2, A 3 及び B 2, B 3、並びに比較処理印刷物 A' 1 ～ A' 7 及び B' 1 ～ B' 7 を得た。

【 0 0 4 8 】

〔製造例 1〕

水溶液 86, 9 部 (エタノール含有量 30 部) に、水溶性樹脂として、エチレン-ポリビニルアルコール共重合体 (商品名「ソアノール」、日本合成化学工業

製) 10部、水溶性紫外線吸収剤(商品名「ニードラル」、多木化学製) 3部及びインク定着剤(商品名「polyfix 601」、昭和高分子製) 0.1部を添加し、混合して、固形分濃度13.1%、粘度20cpsの処理液を得た。

【0049】

〔製造例2〕

水86.9部に、水溶性樹脂として、ポリ塩化ビニリデン(商品名「クレハロンラテックス」、呉羽化学製) 10部、耐光性向上剤として、水溶性HALS(商品名「AFG01」、センカ株式会社製) 3部及びインク定着剤として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドポリマー(商品名「PAS-H」、日東紡績製) 0.1部を添加し、混合して、固形分濃度13.1%、粘度21cpsの処理液を得た。

【0050】

〔製造例3〕

水93.9部に、水溶性樹脂として、ポリビニルアルコール(商品名「PVA 210」、クラレ製) 3部、耐光性向上剤として、水溶性紫外線吸収剤(商品名「ニードラル」、多木化学製) 3部及びインク定着剤として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドポリマー(商品名「PAS-H」、日東紡績製) 0.1部を添加し、混合して、固形分濃度6.1%、粘度15cpsの処理液を得た。

【0051】

〔比較製造例1〕

製造例1におけるインク定着剤の代わりに水を用いた以外は製造例1と同様に、固形分濃度13%、粘度11cpsの処理液を得た。

【0052】

〔比較製造例2〕

製造例2におけるインク定着剤の代わりに水を用いた以外は製造例2と同様に、固形分濃度13%、粘度10cpsの処理液を得た。

【0053】

〔比較製造例3〕

製造例3におけるインク定着剤の代わりに水を用いた以外は製造例3と同様に

して、固形分濃度 6 %、粘度 1 2 c p s の処理液を得た。

【 0 0 5 4 】

〔比較製造例 4〕

製造例 1 における耐光性向上剤の代わりに水を用いた以外は製造例 1 と同様に  
して、固形分濃度 1 0 . 1 %、粘度 1 1 c p s の処理液を得た。

【 0 0 5 5 】

〔比較製造例 5〕

製造例 1 における水溶性樹脂、耐光性向上剤及びエタノールの代わりに水を用  
いた以外は製造例 1 と同様にして、固形分濃度 0 . 1 %、粘度 1 5 c p s の処理  
液を得た。

【 0 0 5 6 】

〔比較製造例 6〕

製造例 1 における水溶性樹脂の代わりに水を用いた以外は製造例 1 と同様にし  
て、固形分濃度 3 . 1 %、粘度 1 1 c p s の処理液を得た。

【 0 0 5 7 】

〔比較製造例 7〕

製造例 1 における水溶性樹脂（エチレンーポリビニルアルコール共重合体）の  
代わりにでんぷん（商品名「MS 3 8 0 0」、日本食品加工製）を用いた以外は  
製造例 1 と同様にして、固形分濃度 1 3 %、粘度 1 0 c p s の処理液を得た。

【 0 0 5 8 】

〔処理性、耐ガス性、画質変化性、耐水性、耐湿性及び耐光性の評価〕

実施例 1 ～ 3 でそれぞれ得られた処理印刷物 A 1 ～ A 3、及び比較例 1 ～ 7 で  
それぞれ得られた比較処理印刷物 A' 1 ～ A' 7 それぞれについて、下記の〔処  
理性の評価基準〕、〔耐ガス性の評価基準〕及び〔画質変化性の評価基準〕によ  
り評価した。それらの結果を下記表 1 に示す。尚、〔耐水性の評価〕及び〔耐湿  
性の評価〕については、処理印刷物 A 1 ～ A 3 及び比較処理印刷物 A' 4 ～ A'  
7 についてのみ行い、下記の〔耐水性の評価基準〕及び〔耐湿性の評価基準〕に  
より評価した。

また、実施例 1 ～ 3 でそれぞれ得られた処理印刷物 B 1 ～ B 3、及び比較例 1

～7でそれぞれ得られた比較処理印刷物B' 1～B' 7それぞれについて、下記の〔耐光性の評価基準〕により評価した。その結果を下記表1に示す。

【0059】

〔処理性の評価基準〕

処理印刷物A 1～A 3及び比較処理印刷物A' 1～A' 7それぞれの「表面状態」及び「染料の滲み出し程度」を目視で観察し、それぞれ下記評価基準により評価した。

〔表面状態の評価基準〕

- ：処理前と変わらず良好。
- △：滲みや凹凸が多少残り、実用限界。
- ×：滲みや凹凸が多く、実用に堪えない。

〔染料の滲み出し程度の評価基準〕

- ：滲みは全く観察されない。
- ×：C, M, Y, B kのうち少なくとも1色の滲みが観察できる。

【0060】

〔耐ガス性の評価基準〕

処理印刷物A 1～A 3及び比較処理印刷物A' 1～A' 7それぞれを、ガス導入口及び排出口の付いたガラス容器に入れ、ガス発生器にて発生させた混合ガス（オゾン1ppm、NO<sub>x</sub>1ppm、SO<sub>2</sub>1ppm）を30分間連続して導入してガス処理を行った。ガス処理後の各処理印刷物及び各比較処理印刷物について、色差計を用い、ガス処理前の各処理印刷物及び各比較処理印刷物に対する色差（C, M, Y 3色についての平均値）をそれぞれ求め、下記評価基準により評価した。

〔評価基準〕

- ：色差が5未満。耐ガス性良好。
- △：色差が5以上15未満。実用限界。
- ×：色差が15以上。実用に堪えない。

【0061】

〔画質変化性の評価基準〕

印刷物 A（処理前）並びに処理印刷物 A 1 ～ A 3 及び比較処理印刷物 A' 1 ～ A' 7（処理後）それぞれについて、反射濃度測定器（「SPM50-1」、グレタグマクベス社製）を用い反射濃度を測定して、OD 変化率（C, M, Y 3 色についての平均値）を求め、下記評価基準により評価した。

〔評価基準〕

○：OD 変化率が 5 % 以下。

△：OD 変化率が 1 0 % 未満。

×：OD 変化率が 1 0 % 以上。

【0 0 6 2】

〔耐水性の評価基準〕

処理印刷物 A 1 ～ A 3 及び比較処理印刷物 A' 4 ～ A' 7 を、温度 2 5 ℃、相対湿度 5 0 % の環境下に 2 4 時間放置した後、0. 3 c c の水滴を、それぞれの C, M, Y, B k のパッチ 1 0 0 % 部分に滴下し、更に、温度 2 5 ℃、相対湿度 5 0 % の環境下に 2 4 時間放置した。その後、処理印刷物 A 1 ～ A 3 及び比較処理印刷物 A' 4 ～ A' 7 それぞれの「染料のしみ出し程度」を目視で観察し、下記評価基準により評価した。

〔評価基準〕

○：しみは全く観察されない。耐水性良好。

△：C, M, Y, B k のうちの 2 色のしみが観察できる。実用限界。

×：C, M, Y, B k のうちの 3 色以上のしみが観察できる。実用に堪えない。

【0 0 6 3】

〔耐湿性の評価基準〕

処理印刷物 A 1 ～ A 3 及び比較処理印刷物 A' 4 ～ A' 7 を、温度 2 5 ℃、相対湿度 5 0 % の環境下に 2 4 時間放置して乾燥処理を行った後、温度 4 0 ℃、相対湿度 8 0 % の環境下に 2 4 時間放置して湿潤処理を行った。湿潤処理後の各処理印刷物及び各比較処理印刷物の画像背景部分について、色差計を用い、湿潤処理前（乾燥処理後）の各処理印刷物及び各比較処理印刷物に対する色差（C, M, Y 3 色についての平均値）をそれぞれ求め、下記評価基準により評価した。

〔評価基準〕

○：色差が5未満。耐湿性良好。

△：色差が5以上10未満。実用限界。

×：色差が10以上。実用に堪えない。

【0064】

〔耐光性の評価基準〕

処理印刷物B1～B3及び比較処理印刷物B'1～B'7それぞれを、キセノンウェザオメーターCi35A（ATLAS社製）を用いて、340nmの放射エネルギー $0.25\text{W}/\text{m}^2$ 、ブラックパネル温度63℃、相対湿度50%RHの環境下で、 $45\text{kJ}/\text{m}^2$ の光暴露処理を行った。光暴露処理後の各処理印刷物及び各比較処理印刷物の画像背景部分について、色差計を用い、光暴露前処理前の各処理印刷物及び各比較処理印刷物に対する色差（C，M，Y3色及び画像背景部分についての平均値）をそれぞれ求め、下記評価基準により評価した。

〔評価基準〕

○：色差が5未満。耐光性良好。

△：色差が5以上10未満。実用限界。

×：色差が10以上。実用に堪えない。

【0065】

〔酸素透過率の測定〕

処理印刷物A1～A3及び比較処理印刷物A'1～A'7それぞれの温度20℃、相対湿度90%の環境下における酸素透過率を、前記ASTM-D1434に準じて測定した。その結果を下記表1に示す。

【0066】

【表 1】

		評 価							
		処 理 性		耐ガス性	画質 変化性	耐水性	耐湿性	耐光性	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> · D·atm)
		表面 状態	染料のしみ 出し程度						
実 施 例	1	○	○	○	○	○	○	○	6.1
	2	○	○	○	○	○	○	○	7.1
	3	○	○	○	○	○	○	○	7.6
比 較 例	1	×	×	△	△	—	—	○	8.2
	2	×	×	△	△	—	—	○	7.3
	3	×	×	△	△	—	—	△	9.8
	4	○	○	○	○	○	○	△	6.1
	5	○	○	×	△	○	○	△	∞
	6	○	○	×	△	○	△	△	∞
	7	○	○	×	△	△	△	△	6500

「処理性」、「耐ガス性」、「画質変化性」、「耐水性」及び「耐湿性」の各評価並びに「酸素透過率」の測定は、処理印刷物A 1～A 3（実施例1～3）及び比較処理印刷物A' 1～A' 7（比較例1～7。但し、「耐水性」及び「耐湿性」の評価は、比較例4～7のみ）について行い、「耐光性」の評価は、処理印刷物B 1～B 3（実施例1～3）及び比較処理印刷物B' 1～B' 7（比較例1～7）について行った。

## 【0067】

表1に示す結果から明らかなように、実施例1～3の印刷物の劣化防止方法に従って、処理液（製造例1～3）で処理した印刷物は、何れも処理性、耐ガス性、画質変化性、耐水性、耐湿性、耐光性及び酸素透過率の全てにおいて優れるものであることが分かる。これに対し、比較例1～7の印刷物の劣化防止方法に従って、処理液（比較製造例1～7）で処理した印刷物は、何れも処理性、耐ガス

性、画質変化性、耐水性、耐湿性及び酸素透過率の何れかが十分なレベルに達していないことが分かる。尚、実施例 1 ～ 3 の印刷物の劣化防止方法においては、印刷物を処理液中に浸漬させることにより、該処理液を該印刷物に含浸させたが、「処理液中への浸漬」に代えて、「スプレーによる処理液の噴霧」により該処理液を該印刷物に含浸させても、同様の結果が得られた。

#### 【 0 0 6 8 】

##### 【発明の効果】

本発明の印刷物の劣化防止方法によれば、画質をほとんど変化させることなく、印刷物の劣化防止、特に印刷物の耐光性及び耐ガス性を向上させて、紫外光や可視光、酸化性ガス等による該印刷物の変退色を防止することができ、また、特別な装置を用いることなく、一般の家庭でも容易に印刷物の劣化防止処理を行うことができる。

また、本発明の印刷物の劣化防止方法によれば、印刷物を前記処理液に浸漬するか又は前記処理液でスプレーするのみで印刷物を前記水溶性樹脂でコートでき、印刷物をラミネート処理する方法に比して簡単な装置で実施できるからラミネート装置が不要であり且つ安価に実施可能である等の効果が奏される。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の印刷物の劣化防止方法に用いられる印刷物の断面を拡大して示す拡大断面図である。

##### 【図 2】

本発明の印刷物の劣化防止方法により処理された処理後の印刷物の断面を拡大して示す拡大断面図である。

##### 【符号の説明】

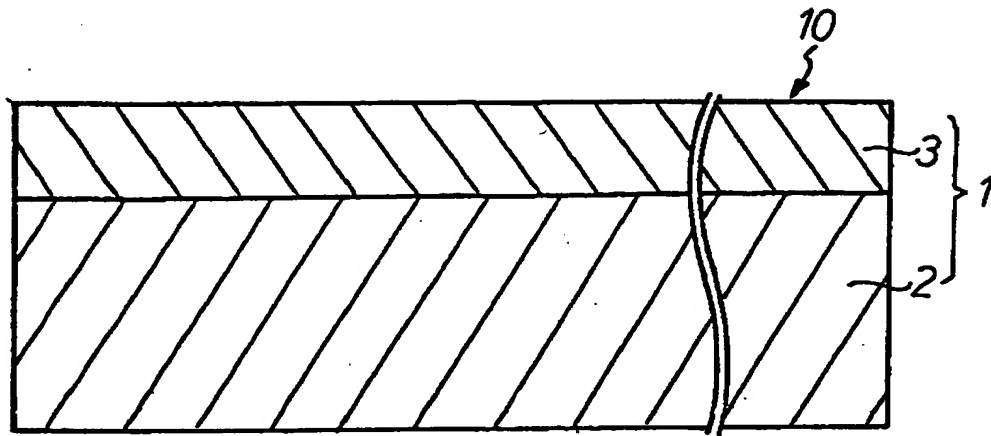
- 1 記録媒体
- 2 耐水性基材
- 3 インク受容層
- 4 保護層
- 1 0 印刷物



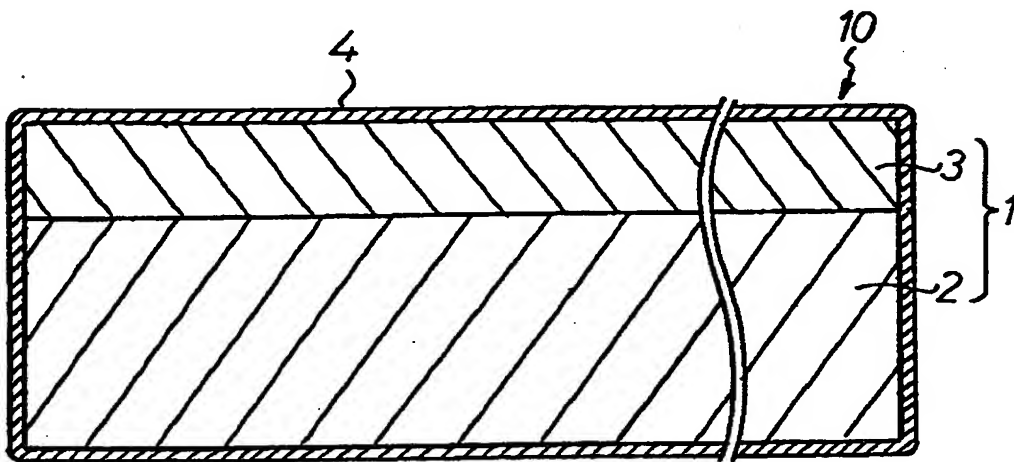
特2000-077116

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 印刷物に簡単な処理を施すだけで、印刷物の耐光性及び耐ガス性を向上させることができる印刷物の劣化防止方法を提供すること。

【解決手段】 耐水性基材上にインク受容層を設けてなる記録媒体に、染料インクにより画像及び／又は文字を形成した印刷物を、水溶性樹脂を含有する水溶液からなる処理液で処理し、該水溶性樹脂の皮膜でコートする印刷物の劣化防止方法であって、前記水溶性樹脂は、印刷物〔記録媒体における耐水性基材が、温度20℃、相対湿度90％の環境下における酸素透過率 $30\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$ 以上の耐水性紙であり、そのインク受容層に染料インクにより画像の形成された印刷物〕の画像の表面に該水溶性樹脂を塗工量 $7\text{g}/\text{m}^2$ で塗工することにより、該印刷物の温度20℃、相対湿度90％の環境下における酸素透過率を $10\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{D} \cdot \text{atm})$ 以下にし得る樹脂である。

【選択図】 図1

特 2000-077116

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
氏 名 セイコーエプソン株式会社